

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-188442

(43)Date of publication of application : 24.07.1990

(51)Int.Cl.

C03C 4/00
C03C 3/17
C03C 3/19
C03C 3/247

(21)Application number : 01-008090

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 17.01.1989

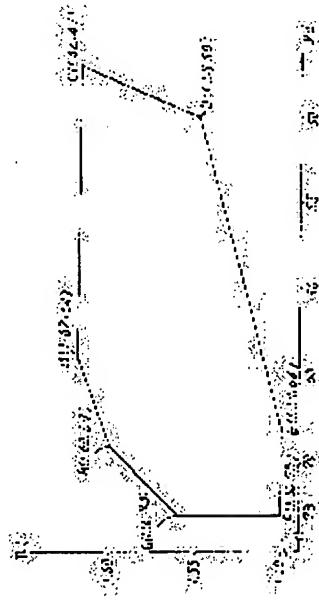
(72)Inventor : KODAMA HIROYUKI

(54) OPTICAL PHOSPHATE GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain optical phosphate glass having high UV transmittance, low dependency on melting conditions and high chemical durability by using specified percentages of P₂O₅, Al₂O₃, B₂O₃, an alkali metal oxide, an alkaline earth metal oxide or PbO and F and specifying the content of impurities and the range of optical constants.

CONSTITUTION: This optical phosphate glass having high UV transmittance consists of 20-75% P₂O₅, 0.5-20% Al₂O₃+B₂O₃, 0-14% R₂O (R is Li, Na or K), 1-60% RO (R is Mg, Ca, Sr, Ba or Pb), 0-20% F and ≤5ppm, in total, of Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu and has optical constants within the range defined by seven points A-G shown in the diagram.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-188442

⑤Int.Cl.⁵C 03 C 4/00
3/17
3/19
3/247

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)7月24日

6570-4G
6570-4G
6570-4G
6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑤発明の名称 リン酸系光学ガラス

②特 願 平1-8090

②出 願 平1(1989)1月17日

③発明者 児玉 宏之 東京都品川区西大井1丁目6番3号 株式会社ニコン大井
製作所内

④出願人 株式会社ニコン

④代理人 弁理士 渡辺 隆男

明細書

1. 発明の名称

リン酸系光学ガラス

2. 特許請求の範囲

1 重量%で下記の組成よりなり、かつTi、Cr、
Mn、Fe、Co、Ni及びCuの元素含有率が合計で5
ppm以下で、添付の第1図に示す点A (1.60.
69)、点B (1.62. 64)、点C (1.62. 47)、
点D (1.55. 50)、点E (1.50. 68)、点F
(1.50. 73) 及び点G (1.56. 73) の7点に囲
まれた範囲内の光学恒数値を有するリン酸系光
学ガラス。

記

P ₂ O ₅	20 ~ 75%
Al ₂ O ₃ + B ₂ O ₃	0.5 ~ 20%
R ₂ O (RはLi、Na、K)	0 ~ 14%
RO (RはMg、Ca、Sr、Ba、Pb)	1 ~ 60%
F	0 ~ 20%

2 請求項第1項記載のリン酸系光学ガラスに
おいて、

P₂O₅及びFの組成割合が下記の通りであるこ
とを特徴とするリン酸系光学ガラス。

記

P₂O₅ 60 ~ 75%

F 0.1 ~ 10%

3 請求項第1項記載のリン酸系光学ガラスに
おいて、

P₂O₅の組成割合が下記の通りであることを特
徴とするリン酸系光学ガラス。

P₂O₅ 20 ~ 60%

4 請求項第1項記載のリン酸系光学ガラスに
おいて、

P₂O₅及びPbOの組成割合が下記の通りである
ことを特徴とするリン酸系光学ガラス。

P₂O₅ 50 ~ 75%

PbO 5 ~ 35%

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、紫外域での光線透過率が極めて高い

リン酸系光学ガラスに関する。

(従来の技術)

光学設計者の要求に応じて種々の光学恒数特に屈折率 n_d 及び分散率 (アッペ数 ν_d) をもつ光学ガラスが開発され、今日に至っている。

(発明が解決しようとする課題)

最近、高度先端技術の高まりは、光学ガラスにも及び、従来使用されてきた可視光に代わって波長の短い紫外線の透過率が高いものが、それぞれの光学恒数をもつガラスにおいて要求されるようになってきた。

例えば、添付の第1図 (n_d , ν_d 図) に示す点 A (1.60, 69)、点 B (1.62, 64)、点 C (1.62, 47)、点 D (1.55, 50)、点 E (1.50, 68)、点 F (1.50, 73) 及び点 G (1.56, 73) の 7 点に囲まれた範囲内の光学恒数値を有する光学ガラスにおいても、紫外線の透過率が高いものが要求されている。

しかし、この範囲内の光学恒数をもつ従来のガラスは、紫外域での光線透過率が低く、満足され

るものではなかった。

仮に透過率が低いガラスでレンズを製作すると、紫外線を透過させたとき、それがレンズ内部に吸収されて然に代わり、温度が上昇してレンズが膨張し、その結果、所期光学性能が変動してしまう。

従って、本発明の目的は、前記光学恒数の範囲において、紫外線透過率の高い光学ガラスを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、観察研究の結果、下記組成範囲から選択された組成を有し、かつ光学ガラスは一般に原料の不純物に由来する種々の不純物を含んでいるところ、不純物元素のうち Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及び Cu の元素含有率を合計で 5 ppm 以下としたガラスが、目的に叶う外、熔解条件依存性が少なく、十分な化学的耐久性を示すことを見い出し、本発明を成すに至った。

従って、本発明は第 1 に、
「重量 % で下記の組成：

P_2O_5	20 ~ 75%
$Al_2O_3 + B_2O_3$	0.5 ~ 20%
B_2O_3 (B は Li, Na, K)	0 ~ 14%
RO (R は Mg, Ca, Sr, Ba, Pb)	1 ~ 60%
F	0 ~ 20%

よりなり、かつ Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及び Cu の元素含有率を合計で 5 ppm 以下で、添付の第1図に示す点 A (1.60, 69)、点 B (1.62, 64)、点 C (1.62, 47)、点 D (1.55, 50)、点 E (1.50, 68)、点 F (1.50, 73) 及び点 G (1.56, 73) の 7 点に囲まれた範囲内の光学恒数値を有するリン酸系光学ガラス」

を提供する。

(作用)

本発明のガラスは、 P_2O_5 - Al_2O_3 - RO を基本成分とし、ガラスの熔解性向上および安定化のためにフッ素を必要に応じて導入したものである。そして、各成分の組成範囲を上記のように限定した理由は次のとおりである。

P_2O_5 は本発明のガラスの骨格を成すもので、ガ

ラス形成酸化物の中では短波長の吸収端が 145nm (SiO_2 は 162nm, B_2O_3 は 200nm) と最も短く、そのため、他の修飾酸化物又は着色性不純物の存在下でも高い紫外線透過率に最も寄与する。しかし、反面 SiO_2 、 B_2O_3 などよりはガラス形成能力が低く、失透しやすことと化学的耐久性が劣るなど欠点をもつ。20%未満では失透に対して不安定となるのみならず、短波長透過性能が低下する。75%を超えると化学的耐久性が悪くなり実用に供さない。

Al_2O_3 、 B_2O_3 はともに 3 価の陽イオンであり、3 価のリン酸ガラス中では、正四面体構造の一部を形成し、ガラスの機械的強度、熱的性質、化学的耐久性などに大きな影響を及ぼす。合計量で 0.5% 未満では化学的耐久性が極端に悪くなり、20% を超えると熔融温度が高くなり短波長の透過率が著しく悪化する。

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などのアルカリ金属成分はガラスの熔融温度およびガラス転移温度を下げ、ガラスの失透に対する安定性を高める効果があるため、任意に添加することができるが、14%を超

ると化学的耐久性が著しく低下し、実用上問題となる。

MgO、CaO、SrO、BaO、PbOなどの2価金属酸化物はガラスの安定性の向上および屈折率の調整に重要な成分であり、1%未満および60%を超えると失透に対して不安定となる。

Pはガラスの熔融温度および融液の液相温度を下げる効果があり必要に応じて20%まで加えることができるが、これを超えるとガラスの均質化が難しくなり高品質の光学ガラスが得られない。

以上の第1発明の組成範囲のうち、特にP₂O₅とPの組成割合が次の範囲：

$$P_2O_5 \quad 60 \sim 75\%$$

$$P \quad 0.1 \sim 10\%$$

のガラスは、液相温度が低く失透に対してより安定であり、そのため、熔融温度を低くできるので極めて紫外線透過率が高い。

また、第1発明の組成範囲のうち、特にP₂O₅の組成割合が次の範囲：

$$P_2O_5 \quad 20 \sim 60\%$$

これを1,000℃～1,300℃に加熱して電気炉中で熔解し、清澄、搅拌を行なって均質化後あらかじめ予熱された金型に詰込み徐冷することにより容易に製造することができる。

但し、ガラスの原料は、一般に比較的高濃度の不純物を含んでおり、そのうちTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCuが悪影響を与えるので、場合前にこれらの元素を合計で5ppm以下好ましくは3ppm以下となるように高度に精製しておく必要がある。

更に、原料の調合工程や熔解工程でも、前記不純物が調合原料又は熔解ガラス中に侵入し易いので、清浄な環境で処理しなければならない。それにより生成ガラス中のTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCuの元素含有率を合計で5ppm以下となるようにならなければならない。仮に含有率が高いガラスが製造されてしまったら、これは紫外線での透過率が低いので廃棄する。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

のガラスは、比較的屈折率が高く、添付の第1図の点A(1.60, 69)、B(1.62, 64)、C(1.62, 47)、D(1.55, 50)およびG(1.56, 73)の5点に囲まれた範囲内の光学恒数値を有する。

更に、第1発明の組成範囲のうち、特にP₂O₅及びPbOの組成割合が次の範囲：

$$P_2O_5 \quad 50 \sim 75\%$$

$$PbO \quad 5 \sim 35\%$$

のガラスは、比較的分散が高く、添付の第1図の点B(1.62, 64)、C(1.62, 47)、D(1.55, 50)およびE(1.50, 68)の4点に囲まれた範囲内の光学恒数値を有する。

尚、本発明のガラス組成に対して、本発明の目的やガラスの耐失透性、分光透過特性などを損なう限り少量のSiO₂、Y₂O₃、ZrO₂、As₂O₃、Sb₂O₃等の成分を添加してもよい。

本発明の光学ガラスは、各成分の原料としてそれぞれの元素に対応する酸化物、フッ化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩などを使用しそれらを所望の割合に秤量し混合して調合原料とし、

(実施例1～30)

各成分の原料としてそれぞれの元素に対応する酸化物、フッ化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩などを用意し、これらを高度に精製した後、第1表(Fを除き酸化物表示)記載の割合となるように秤量し、混合して調合原料とし、これを1,000℃～1,300℃に加熱して電気炉中で熔解し、清澄、搅拌を行なって均質化後あらかじめ予熱された金型に詰込み徐冷することにより光学ガラスを製造した。

第1表中の数値は、重量%による成分割合を示し、合計で100%となる。

得られたガラスについて、①元素分析を行わないTi、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びCuの元素含有率の合計量(注1に表示)を求めた外、所定の測定機器により②屈折率n、③分散-アベ数ε、④光線透過率を求めた。光線透過率は、注2に示すように、ガラス試料10mm厚の内部透過率が80%に相当する波長(λ)で表わす。数値が小さいほど、より短波長光を透過させると見える。

尚、比較のために実施例3と21について、原料を精製することなく熔解して同様にガラスを製造した。これらのガラスについても同様に第1表に示す。

第1表

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
P ₂ O ₅	72%	71%	71%	70%
Al ₂ O ₃	4	9	9	3
B ₂ O ₃	3	4	5	5
MgO		4	4	
CaO				
SrO				
BaO	16			2
PbO				15
Na ₂ O	5			5
K ₂ O		10	11	
F		2		
注1	1.5	1.7	1.0	1.3
n _d	1.53590	1.51341	1.52208	1.55824
v _d	69.5	71.4	70.7	58.4
注2	253	242	248	267

注1：不純物含有率であり、単位はppmである。

注2：光線透過率であり、単位は%である。

第1表（焼き）

成分	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
P ₂ O ₅	67%	67%	65%	66%
Al ₂ O ₃	4		3	2
B ₂ O ₃		5		
MgO				
CaO	6	25		3
SrO				
BaO	23			
PbO			29	24
Na ₂ O			3	
K ₂ O				5
F		3		
注1	1.2	0.9	1.0	1.3
n _d	1.55725	1.53365	1.58010	1.61201
v _d	67.8	69.4	50.5	48.2
注2	252	245	276	270

注1：不純物含有率であり、単位はppmである。

注2：光線透過率であり、単位は%である。

第1表（焼き）

成分	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
P ₂ O ₅	65%	65%	65%	65%
Al ₂ O ₃	4		5	5
B ₂ O ₃		5		
MgO			5	
CaO	10	28	5	10
SrO			20	
BaO	20			20
PbO				
Na ₂ O		1		
K ₂ O				
F	1	1		
注1	1.1	0.9	1.2	1.4
n _d	1.55092	1.54712	1.55247	1.55629
v _d	67.9	68.4	67.3	67.1
注2	240	243	254	253

注1：不純物含有率であり、単位はppmである。

注2：光線透過率であり、単位は%である。

第1表 (焼き)

成分	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
P ₂ O ₅	65 %	59 %	58 %	56 %
Al ₂ O ₃	3	3	3	3
B ₂ O ₃	5	4	3	4
MgO				
CaO		8		
SrO				11
BaO	2	26	2	26
PbO	20		30	
Na ₂ O	5		4	
K ₂ O				
P				
注1	1.3	0.9	1.2	1.3
n _d	1.56943	1.56340	1.59534	1.57321
v _d	56.2	66.5	50.6	65.9
注2	270	254	276	263

注1：不純物含有率であり、単位はppmである。

注2：光線透過率であり、単位は%である。

第1表 (焼き)

成分	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
P ₂ O ₅	56 %	55 %	50 %	48 %
Al ₂ O ₃	5	5	5	
B ₂ O ₃				10
MgO		10	10	
CaO			9	22
SrO				
BaO	3	28	22	20
PbO	22			
Na ₂ O	5			
K ₂ O				
P	9	2	4	
注1	1.0	1.5	1.7	2.0
n _d	1.58216	1.57000	1.56896	1.58585
v _d	52.2	68.4	69.0	66.8
注2	285	260	267	275

注1：不純物含有率であり、単位はppmである。

注2：光線透過率であり、単位は%である。

第1表 (焼き)

成分	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
P ₂ O ₅	48 %	46 %	43 %	40 %
Al ₂ O ₃	3	3	2	2
B ₂ O ₃	9	9	10	6
MgO				
CaO	10	13	10	6
SrO			6	6
BaO	30	29	29	40
PbO				
Na ₂ O				
K ₂ O				
P				
注1	1.9	2.0	2.1	2.1
n _d	1.58777	1.58741	1.60300	1.61588
v _d	67.4	67.5	65.4	63.5
注2	275	275	275	277

注1：不純物含有率であり、単位はppmである。

注2：光線透過率であり、単位は%である。

第1表 (焼き)

成分	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
P ₂ O ₅	36 %	34 %	29 %	27 %
Al ₂ O ₃	4	6	6	5
B ₂ O ₃	5			
MgO		3	3	3
CaO	10			
SrO				
BaO	41	48	53	46
PbO				10
Na ₂ O				
K ₂ O				
P	4	9	9	9
注1	2.8	3.0	3.2	3.0
n _d	1.60524	1.59046	1.60465	1.61253
v _d	66.6	67.9	67.4	58.9
注2	276	276	280	280

注1：不純物含有率であり、単位はppmである。

注2：光線透過率であり、単位は%である。

第1表 (焼き)

成分	実施例29	実施例30	比較例1	比較例2
P ₂ O ₅	27%	24%	71%	48%
Al ₂ O ₃	5	4	9	3
B ₂ O ₃			5	9
MgO			4	
CaO	8	8		10
SrO		13		
BaO	46	35		30
PbO	5			
Na ₂ O				
K ₂ O			11	
F	9	16		
注1	3.0	2.8	10	10
n _d	1.60431	1.56142	1.52208	1.58777
v _d	63.2	72.1	70.7	67.4
注2	280	272	346	355

注1：不純物含有率であり、単位はppmである。

注2：光線透過率であり、単位は%である。

(発明の効果)

以上のとおり、本発明によれば、第1図に示す1角形の領域内の光学恒数値を有し、かつ紫外域において、優れた光線透過率を示し、かつ化学的耐久性において実用的に十分な光学ガラスが提供される。

従って、これによって紫外線を使用する光学系の設計・開発の自由度は飛躍的に向上する。

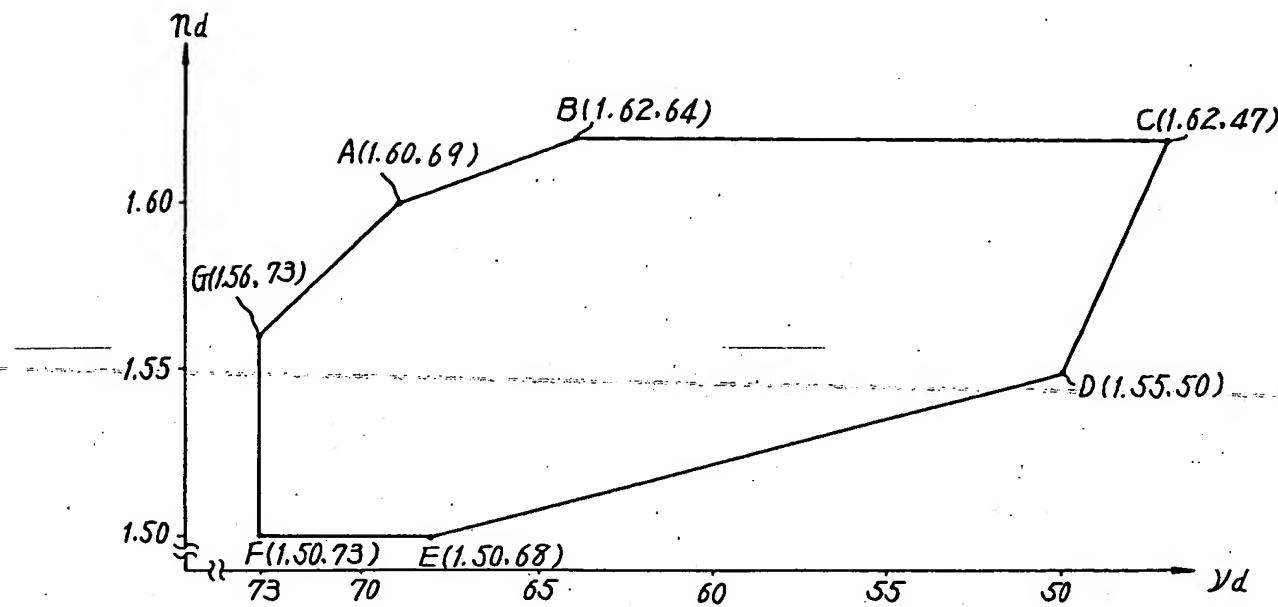
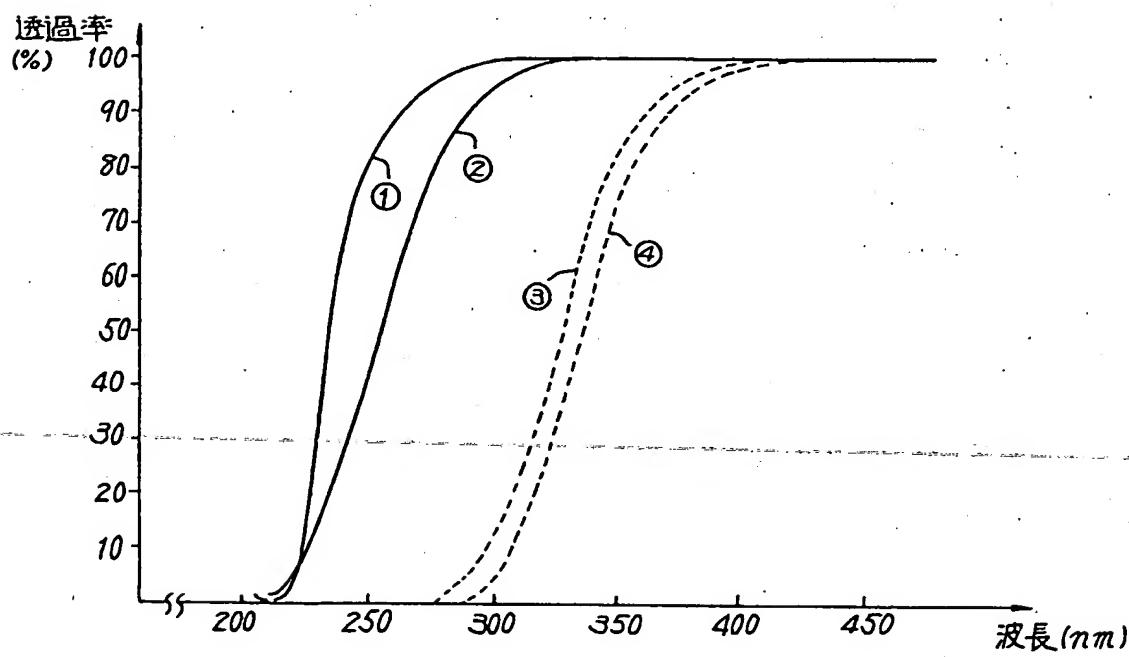
4. 図面の簡単な説明

第1図は、光学ガラスの示す屈折率n_dを縦軸、アッペ数v_dを横軸にプロットして得られる光学恒数図である。点A(1.60, 69)、点B(1.62, 64)、点C(1.62, 47)、点D(1.55, 50)、点E(1.50, 68)、点F(1.50, 73)および点G(1.56, 73)の7点で囲まれた範囲が本発明による光学ガラスの示す光学恒数の範囲である。

第2図は、ガラスの分光透過率曲線を表わすグラフであり、実線1は実施例3のガラスのそ

れであり、実線2は実施例21のガラスのそれであり、破線3は比較例1のガラスのそれであり、破線4は比較例2のガラスのそれである。

出願人 株式会社 ニコン
代理人 弁理士 渡辺謙男

第1図 (nd, vd 図)

第2図